

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 10 月 25 日 (25.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/79115 A1

(51) 国際特許分類: C01F 7/16, B01J 23/02, G01N 31/00,
A01N 59/06, H01B 1/06, 1/08, H01M 4/86

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03252

(22) 国際出願日: 2001 年 4 月 16 日 (16.04.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-122368 2000 年 4 月 18 日 (18.04.2000) JP
特願2001-049524 2001 年 2 月 26 日 (26.02.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY
CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本
町4-1-8 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 細野秀雄

(HOSONO, Hideo) [JP/JP]; 〒242-0001 神奈川県
大和市下鶴間2786-4-212 Kanagawa (JP). 平野正浩
(HIRANO, Masahiro) [JP/JP]; 〒156-0043 東京都世
田谷区松原5-5-6 Tokyo (JP). 林 克郎 (HAYASHI,
Katsuro) [JP/JP]; 〒213-0004 神奈川県川崎市高津区
諏訪1-9-23 ポールメゾン II-205 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神
奈川県横浜市磯子区中原4-26-32-211 西特許事務所
Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

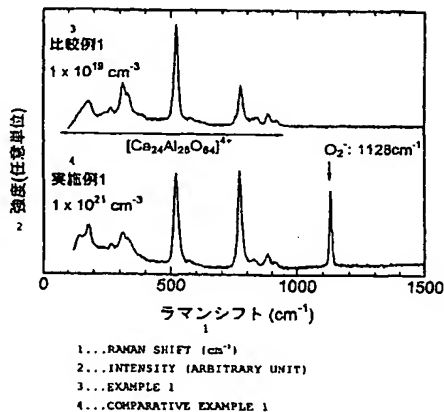
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ COMPOUND CLATHRATING ACTIVE OXYGEN SPECIES AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

(54) 発明の名称: 活性酸素種を包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物およびその製造方法



(57) Abstract: A $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ compound, characterized in that it clathrates O_2^- ion radical and/or O^- ion radical in a concentration of 10^{20} cm^{-3} or more; and a method for preparing the compound, characterized in that a mixed raw material containing calcium (Ca) and aluminum (Al) at an atomic equivalent ratio of 12:14 is subjected to a solid-phase reaction, at a firing temperature of 1200°C or higher and less than 1415°C , and in a dry and oxidizing atmosphere wherein partial pressures of steam and oxygen are 10^2 Pa or less and 10^4 Pa or more, respectively. The compound is used in applications such as an oxidizing catalyst, an antibacterial agent, an ion conduction material and an electrode for a solid electrolyte fuel cell.

[続葉有]



(57) 要約:

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を O^- イオンラジカルおよび／または $\text{O}^{\cdot-}$ イオンラジカルを 10^{20}cm^{-3} 以上の高濃度に含むものとする。この化合物は、カルシウムとアルミニウムを原子当量比で12:14に含む混合原料を用い、焼成温度 1200°C 以上、 1415°C 未満、酸素分圧 10^4Pa 以上、水蒸気分圧 10^3Pa 以下の乾燥酸化雰囲気中で固相反応させることにより製造され、酸化触媒、抗菌剤、イオン伝導体、固体電解質燃料電池用電極などの用途に使用される。

明 細 書

1 活性酸素種を包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物およびその製造方法

技術分野

5 本発明は、活性酸素種である O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカル（以下、この両酸素イオンラジカルを総称して、活性酸素種と呼ぶ。）を高濃度に包接する酸化物である $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物とその作成方法および該化合物の用途に関する。

背景技術

10 O_2^- イオンラジカルは、活性酸素種の 1 種であり、有機物や無機物の酸化過程で重要な役割を果たすことが知られている。酸化物化合物の固体表面上に吸着した O_2^- については、広範な研究が行われている。（J. H. Lunsford, Catal. Rev. 8, 135, 1973, M. Che and A. J. Tench, Adv. Catal, 32, 1, 1983）。これらの研究のほとんどは、 γ 線などの高エネルギーの放射線を酸化物化合物表面に照射す
15 ることによって O_2^- イオンラジカルを作成している。

O_2^- イオンラジカルを構成アニオンとする結晶は RO_2 (R =アルカリ金属) が知られているが、これらの化合物は、いずれも 300°C 以下の温度で容易に分解してしまうため、酸化触媒、イオン伝導体などの用途には使用できない。

O^- イオンラジカルは、 O_2^- イオンラジカルに比較しても、より活性である。アルカリハライド、カルシウム・アルミガラス中などに少量含まれた例が報告され
20

1 ている (J. R. Bralsford他, J. Chem. Physics, Vol. 49, pp2237, 1968、H. Hosono他, J. Am. Ceramic. Soc, 70, 867, 1987)。しかし、 O^- イオンラジカルを構成イオンとする結晶は、これまで、知られていない。

5 1970年にH. B. Bartlらは、 $Ca_{12}Al_7O_{37}$ と称される $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 結晶においては、2分子を含む単位包にある66個の酸素のうち、2個はネットワークには含まれず、結晶の中に存在するケージ内の空間に「フリー酸素」として存在すると主張している。(H. B. Bartl and T. Scheller, Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1970, 547)。

10 本発明者らの一人である細野らは、 $CaCO_3$ と Al_2O_3 または $Al(OH)_3$ を原料として空气中で $1200^\circ C$ の温度で固相反応により合成した $12CaO \cdot 37Al_2O_3$ 結晶中に $1 \times 10^{19} cm^{-3}$ 程度の O_2^- が包接されていることを電子スピン共鳴の測定から発見し、フリー酸素の一部が O_2^- の形でケージ内に存在するというモデルを提案している。(H. Hosono and Y. Abe, Inorg. Chem. 26, 1193, 1987)。

15 この $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ は、融点 $1415^\circ C$ の安定な酸化物であり、包接される活性酸素種の量を増加させ、可逆的な取り込み、放出が可能となれば、酸化触媒、イオン伝導体などとしての用途が開けるものと期待できる。

20 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 結晶において、 O_2^- が包接されていることは、本発明者らの一人により見出されていたが、その濃度は、 $10^{19} cm^{-3}$ と比較的低濃度で、また、より活性な O^- イオンラジカルは見出されていなかった。さらに、その O_2^- を制御して、かつ可逆的に外部に取り出したり、取り込んだりする手段は見出されていなかった。

- 1 このような化合物を高効率の酸化触媒や抗菌剤等として用いるためには、より高濃度の活性酸素種を包接し、活性酸素種の取り出し、取り込みが可逆的にできることが必要である。また、包接されている活性酸素種の濃度を定量的に分析する手段を確立することも重要である。

5

発明の開示

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、カルシウムとアルミニウムを概略 1 2 : 1 4 の原子当量比で混合した原料を、雰囲気と温度を制御した条件下で固相反応させることにより、
1 0 10^{20} cm^{-3} 以上の高濃度の活性酸素種を包接する $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 化合物が得られることを新たに見出した。本発明は、その化合物自体、その作成方法、包接されたイオンの取り出し手段、および該化合物の用途に関するものである。

すなわち、カルシウムとアルミニウムを概略 1 2 : 1 4 の原子当量比で混合した原料、望ましくは、炭酸カルシウムと γ -酸化アルミニウムを分子当量で 1 2 : 7
1 5 で混合した原料を、酸素分圧 10^4 Pa 以上、水蒸気分圧 10^2 Pa 以下、好ましくは酸素分圧 10^5 Pa 以上、水蒸気分圧 1 Pa 以下に制御した雰囲気内で、焼成温度 1200°C 以上、好ましくは 1300°C の高温の条件下で、固相反応させ、
1 2 $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 化合物が得られる。該化合物には、活性酸素種が 10^{20} cm^{-3} 以上包接されている。包接量は、電子スピン共鳴およびラマンスペクトル
2 0 により分析できる。

焼成雰囲気の酸素分圧 10^4 Pa 以下、もしくは水蒸気分圧 10^2 Pa 以上のときは、包接される活性酸素種濃度は、 10^{20} cm^{-3} 未満である。また、酸素分圧

- 1 10^4 Pa 以上かつ水蒸気分圧 10^2 Pa 以下の乾燥酸化雰囲気でも、焼成温度が 1200°C 未満では $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が合成されにくい。焼成温度が 1415°C を超えると、原料が熔融し、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が合成されにくい。固相反応で、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を合成する場合、原料は、炭酸カルシウムと γ -酸化アルミニウムが適しているが、水酸化カルシウムもしくは酸化カルシウムと水酸化アルミニウムもしくは各種酸化アルミニウム (α 、 δ 、 θ 相) の組み合わせでも合成は可能である。

- 活性酸素種を包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の 77K での電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルは、 $g_x = 2.00$ 、 $g_y = 2.01$ 、 $g_z = 2.04$ にて規定されるスペクトルと、 $g_x = g_y = 2.05$ 、 $g_z = 2.00$ にて規定されるスペクトルとの重ね合わせによって構成されている。これらの g 値はそれぞれ、固体中での O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカルの g 値と一致することから、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物には、 O_2^- イオンラジカルと O^- イオンラジカルが包接されていると結論される。ESR 吸収バンドは、室温では、対称的であり、 77K の低温では、非対称になる。

これは、室温では、ケージ内で O_2^- イオンラジカルと O^- イオンラジカルは回転運動しているが、低温では、ケージの壁にある Ca^{2+} イオンと静電的に結合し、空間的に固定されていることに対応している。また、吸収バンドの強度から O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカルの濃度を定量することができる。

- 20 該化合物のラマン散乱スペクトルには、 1130cm^{-1} 付近に強い散乱ピークが見られる。このピークは、K. Nakamoto らによって報告 (K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound, 1978, Wiley)

- 1 されている O_2^- イオンラジカルのピークに一致する。E S Rの吸収バンドと、ラマン散乱強度には、相関関係があり、ラマン散乱強度から、包接されている O_2^- イオンラジカル強度を定量することができる。該化合物を酸素分圧 10^4 Pa以下、もしくは水蒸気分圧 10^2 Pa以上で加熱すると 1200°C 以上で活性酸素種ないし
- 5 酸素分子が放出される。

図面の簡単な説明

- 第1図は、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造を表す模式図である。第2図は、実施例1で得られた化合物の室温でのE S Rスペクトルを表すグラフである。第
- 10 3図は、実施例1で得られた化合物および比較例1の 77K でのE S Rスペクトルを表すグラフである。第4図は、実施例1および実施例2で得られた化合物のラマンスペクトルを示すグラフである。第5図は、実施例1および比較例1の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の(分子量)/(電荷) = 32に対する昇温離脱ガス分析カーブを示すグラフである。

15

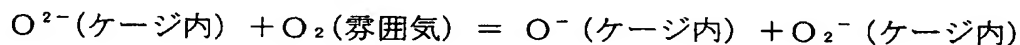
発明を実施するための最良の形態

- 第1図に示すように、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は、立方晶の結晶系(格子定数 = 11.97 \AA)で空間群は $I43d$ で、単位格子あたり2式量のイオンが存在する。融点は、 1415°C である。該結晶は AlO_4 の4面体が、重合したネットワーク
- 20 構造に Ca^{2+} イオンが配した構造をとっており、結晶格子中に空隙(ケージ)を有している。

すなわち、 $2(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) = \text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66} = [\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}$

1 $8O_{64}]^{4+} \cdot 2O^{2-}$ であり、 O^{2-} は、フリー酸素と呼ばれ、ケージの中に存在している。一般に、 O^{2-} は、固体構造中では常にカチオンで配位されており、フリーな状態になることはほとんどない。しかし、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 結晶中では、 O^{2-} イオンは、ケージ内に存在し、カチオンと結合できず、フリーな状態になっ
 5 ている。このような状態を「包接」という。この状態は、固体表面に吸着した状態と類似しており、化学的に非常に活性な状態である。

ケージ内に包接された O^{2-} イオンは、ケージ内にあるため、直接、外界雰囲気との反応が防がれている。しかし、 1200°C 以上の高温になると、熱膨張でケージのサイズが大きくなり、雰囲気からの酸素分子がケージのボトルネックを通
 10 過できるようになる。その結果以下の反応が起こる。



すなわち、単位胞あたり2ヶ存在する酸素イオン O^{2-} から2つの O^- と O_2^- が生成される。 O^- と O_2^- を高濃度に包接する $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物は、 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot mO_2^- \cdot mO^- \cdot (2-m)O^{2-}$ と記述される。ここで、
 15 $m \leq 2$ であり、 O_2^- と O^- と O^{2-} はケージ内に包接されている。

該化合物を 1200°C 以上の高温でかつ酸素分圧 10^4Pa 以下の雰囲気、もしくは水蒸気分圧 10^2Pa 以上の雰囲気で熱処理することにより、ケージ内のボトルネック通過が活発になり、活性酸素イオンラジカルの濃度が平衡濃度に遷る過程でケージ内の活性酸素イオンラジカルを雰囲気中に取り出すことができる。

20 本発明の $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物については、 O_2^- イオンラジカルによるラマンシフト 1128cm^{-1} 近傍の散乱強度を利用することによって $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物に包接される O_2^- イオンラジカルを定量分析することがで

1 きる。

また、 $g_x = 2.00$ 、 $g_y = 2.01$ 、 $g_z = 2.04$ で規定される電子スピン共鳴吸収強度および $g_x = g_y = 2.05$ 、 $g_z = 2.00$ で規定される電子スピン共鳴吸収強度を利用することによって $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中

5 に包接される O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカルを定量分析することができる。

(実施例)

以下に実施例および比較例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。

実施例 1

10 炭酸カルシウムとγ-アルミナを12:7の当量混合した原料粉末を、酸素1気圧の雰囲気中で、1300℃で2時間焼成した(試料1)。得られた化合物は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ であることをX線回折により確認した。得られた化合物の室温および77KでのESRスペクトルを測定した。

図2および図3に、実施例1で得られた化合物のそれぞれ室温および77Kで
15 のESRスペクトルを示す。用いたマイクロ波の波長は、9.75GHzであった。室温では、磁界343mTに対照的な形状を持つ吸収バンドが見られた。 g 値は2.02と求められた。77Kでは吸収バンドは非対称的であった。この吸収バンドは、 $g_x = 2.002$ 、 $g_y = 2.009$ 、 $g_z = 2.073$ にて規定される O_2^- イオンラジカルによる吸収バンドと、 $g_x = g_y = 2.042$ 、 $g_z = 2.001$ にて規定される O^- イオンラジカルによる吸収バンドとの重ね合わせによって構成されている。それぞれの吸収バンドの強度から、 O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカルの濃度は、それぞれ $1 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ と定量される。
20

1 比較例 1

炭酸カルシウムとγ-アルミナを12:7の当量混合した原料粉末を、大気中で、1300℃で2時間焼成した(試料2、比較例1)。得られた化合物は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ であることをX線回折により確認した。図3に、77KでのE

5 SRスペクトルを示す。比較例1(試料2)においては、吸収バンドは3つの成分に分かれ、それぞれ $g_x = 2.009$, $g_y = 2.002$, $g_z = 2.073$ と求めら、この吸収バンドは O_2^- イオンラジカルによるものであり、その濃度は $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ と定量される。

実施例1(試料1)および比較例1(試料2)に関して、ラマンスペクトルを測定
10 した。図4に、実施例1および比較例1で得られたラマンスペクトルを示す。いずれのスペクトルにも、 1000cm^{-1} 以下のエネルギー域に $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ による数本の散乱ラインが見られた。実施例1(試料1)では、それに加え、 128cm^{-1} に O_2^- イオンラジカルによるラマンピークが見られた。

実施例 2

15 炭酸カルシウムとγ-アルミナを12:7の当量混合した原料粉末を、大気中で、1300℃で2時間焼成した後、さらに酸素1気圧の雰囲気、1300℃で2時間焼成した(試料3)。得られた化合物は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ であることをX線回折により確認した。得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中に含まれる O_2^- イオンラジカル濃度をESRおよびラマン散乱スペクトルにより定量し
20 たが、包接量は、 $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ であった。また、ESRスペクトルから、 O_2^- イオンラジカルが $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 包接されていることが分かった。

実施例 3

- 1 実施例 1 で得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を大気中で、 1300°C で 2 時間
熱処理した (試料 4)。熱処理後の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中に含まれる O_2^- を ESR およびラマン散乱スペクトルにより定量したが、包接量は、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。熱処理により単位格子あたり合計 $3.8 - 0.02 = 3.78$ の
5 活性酸素種が減少したことが分かる。その大半は大気中に放出される。

実施例 1 で得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の昇温脱離ガス分析を実施した。測定室の雰囲気は、真空であった。実施例 1 で得られた化合物からは、 1200°C 以上で、(分子量)/(電荷) = 32 のピークが急激に大きくなり、活性酸素種が放出されることが確認された。図 5 に、実施例 1 および比較例 1 で得られた
10 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の (分子量)/(電荷) = 32 に対する昇温脱離ガス分析カーブを示す。

上記の実施例と比較例を比較して下記の表 1 に示す。

(表 1)

	焼成、加熱条件	O_2^- イオンラジカル 濃度 (cm^{-3})/(単位格子当 たり)	O^- イオンラジカル 濃度 (cm^{-3})/(単位格子当 たり)
15 実施例 1	酸素 1 気圧中 1300°C , 2 時間	$1 \times 10^{21} / 1.9$	$1 \times 10^{21} / 1.9$
実施例 2	空气中 1300°C , 2 時間 → 酸素 1 気圧中 1300°C , 2 時間	$1 \times 10^{21} / 1.9$	$1 \times 10^{21} / 1.9$
20 実施例 3	酸素 1 気圧中 1300°C , 2 時間 → 空气中 1300°C , 2 時間	$1 \times 10^{19} / 0.02$	検出限界以下/検出 限界以下
比較例 1	空气中 1300°C , 2 時間	$1 \times 10^{19} / 0.02$	検出限界以下/検出 限界以下

実施例 1 (試料 1) および実施例 2 (試料 3) に包接される活性酸素種の量は、単

1 位格子あたり 3.8 で、理論的に予想される最大合計値 $2 + 2 = 4$ にほぼ等しい。

これらの実施例で示されるように、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の焼成温度および
雰囲気酸素分圧ならびに $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の熱処理温度および雰囲気酸素
分圧を制御することにより、雰囲気中の酸素を該化合物に可逆的に取り込み、ま

5 た放出することができた。

産業上の利用可能性

本発明の活性酸素種を 10^{20}cm^{-3} 以上の高濃度に包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$
化合物は、 1250°C 以上の高温で、活性酸素種ないし酸素イオンあるは酸
素分子を放出させることができるので、酸化触媒として用いて、例えば、有機物
10 を酸化することができる。また、活性酸素種は、優れた抗菌作用を持つことが知
られており、活性酸素種を多量に包接する本発明の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合
物を抗菌剤として使用することができる。

さらに、活性酸素種を多量に包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の活性酸
素種は、ほぼフリーな状態で存在して、結晶中を移動できるので、本発明の 12
15 $\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物は、イオン伝導体として使用することができる。また、
該化合物の有するイオン伝導性と、有機物を酸化する能力を組み合わせること
により、固体電解質燃料電池用の電極材料として用いることができる。

請求の範囲

1

1. 活性酸素種である O_2^- イオンラジカルおよび／または O^- イオンラジカルを $10^{20} cm^{-3}$ 以上の高濃度に包接することを特徴とする $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物。

2. カルシウム(Ca)とアルミニウム(Al)を原子当量比で12 : 14に含む混合原料を用い、焼成温度 $1200^\circ C$ 以上、 $1415^\circ C$ 未満、酸素分圧 $10^4 Pa$ 以上、水蒸気分圧 $10^2 Pa$ 以下の乾燥酸化雰囲気で固相反応させることを特徴とする請求の範囲第1項記載の $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物の作成方法。

10 3. カルシウムとして炭酸カルシウムまたは水酸化カルシウムまたは酸化カルシウムを、アルミニウムとして、酸化アルミニウムまたは水酸化アルミニウムを原料とすることを特徴とする請求の範囲第2項記載の $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物の作成方法。

15 4. 温度 $1200^\circ C$ 以上、酸素分圧 $10^4 Pa$ 未満、もしくは水蒸気分圧 $10^2 Pa$ 以上の雰囲気で熱処理することを特徴とする請求の範囲第1項記載の $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物に包接される活性酸素種を取り出す方法。

5. O_2^- イオンラジカルによるラマンシフト $1128 cm^{-1}$ 近傍の散乱強度を利用することを特徴とする請求の範囲第1項記載の $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物に包接される O_2^- イオンラジカルの定量分析法。

20 6. $g_x = 2.00$ 、 $g_y = 2.01$ 、 $g_z = 2.04$ で規定される電子スピン共鳴吸収強度および $g_x = g_y = 2.05$ 、 $g_z = 2.00$ で規定される電子スピン共鳴吸収強度を利用することを特徴とする請求の範囲第1項記載の $12Ca$

1 $\text{O} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中に包接される O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカルの定量分析法。

7. 請求の範囲第1項記載の $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いた酸化触媒。

8. 請求の範囲第1項記載の $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いた抗菌剤。

5 9. 請求の範囲第1項記載の $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いたイオン伝導体。

10. 請求の範囲第1項記載の $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いた固体電解質燃料電池用電極。

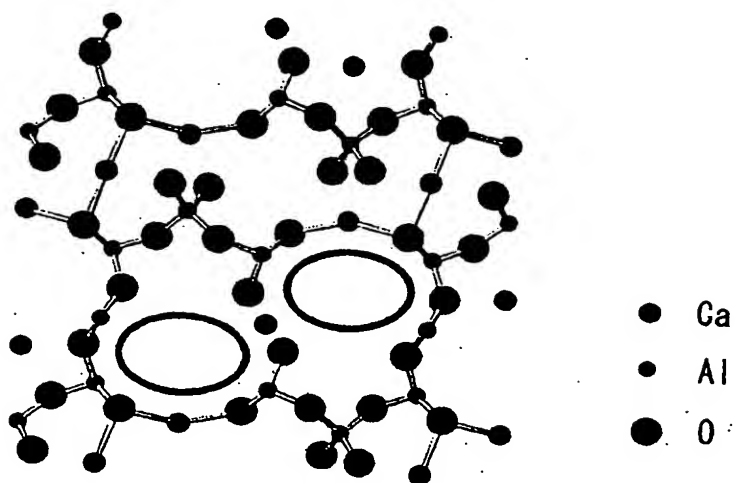
10

15

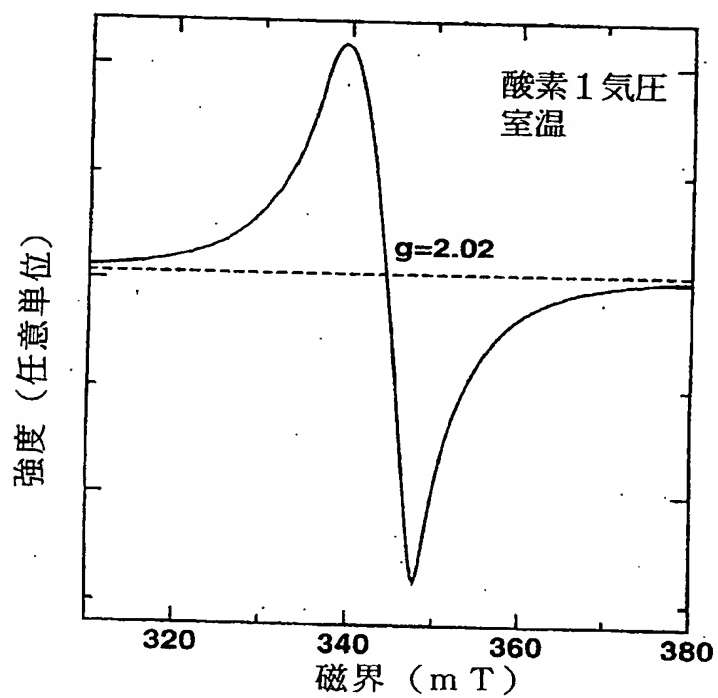
20

1 / 3

第1図

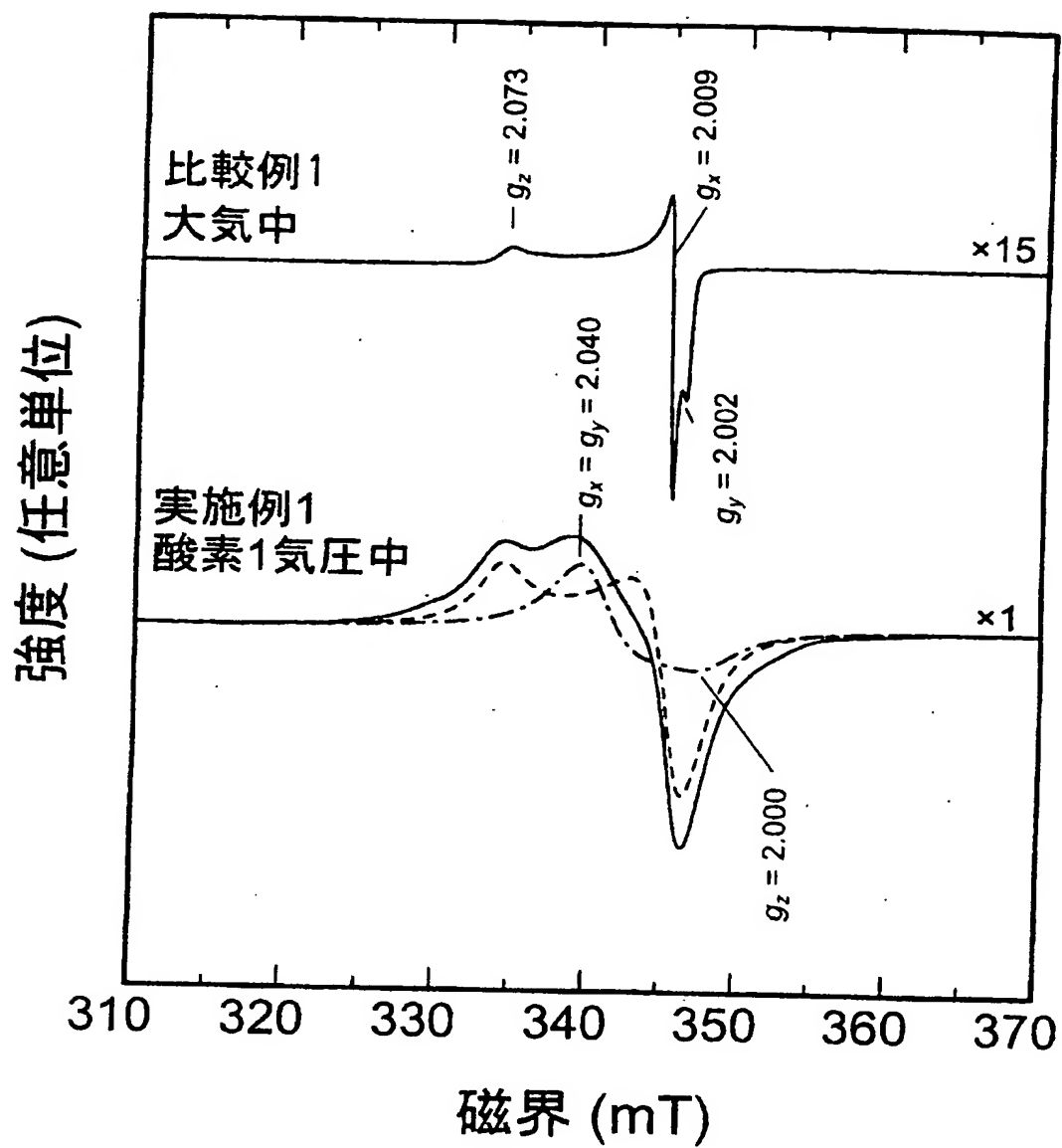


第2図



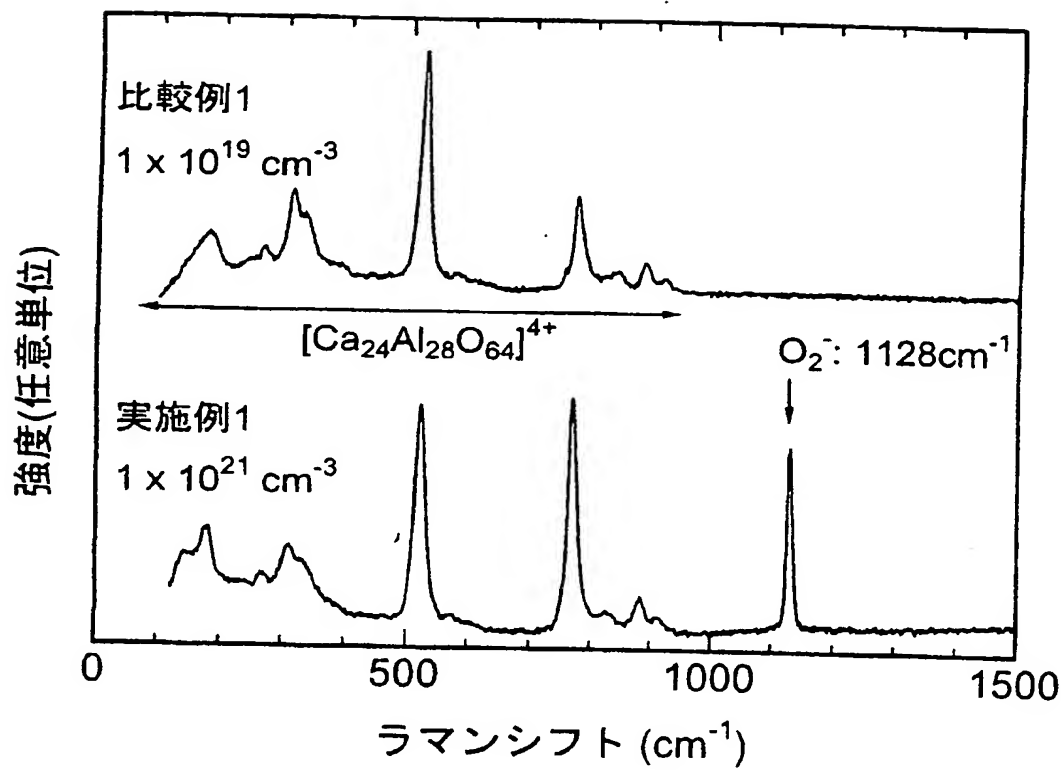
2 / 3

第3図

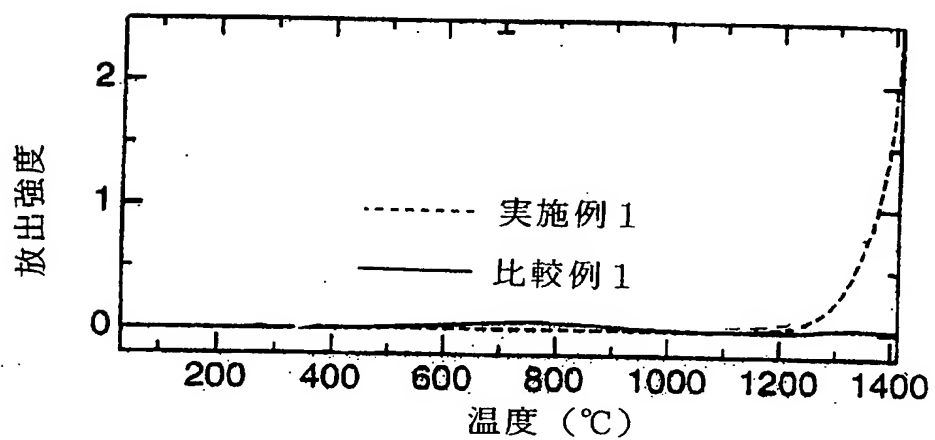


3 / 3

第4図



第5図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01F7/16, B01J23/02, G01N31/00, A01N59/06, H01B1/06, H01B1/08, H01M4/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01F7/16, B01J23/02, G01N31/00, A01N59/06, H01B1/06, H01B1/08, H01M4/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CASONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Journal of Solid State Chemistry, Vol. 81(1989) R.Stoßer, et al., "Paramagnetic Monitors (Mn ²⁺ , Mn ⁴⁺ , Fe ³⁺ , and O ²⁻) in the Solid State Reaction Yielding 12CaO · 7Al ₂ O ₃ and Other Aluminates", pp.152-164	1-10
A	Inorganic Chemistry, Vol. 26, No. 8 (1987) Hideo Hosono, et al., "Occurrence of Superoxide Radical Ion in Crystalline 12CaO · 7Al ₂ O ₃ Prepared via Solid-State Reactions", pp.1192-1195	1-10
A	Zaiyrou Kagaku, Vol. 33, No. 4 (1996) Hideo HOSONO, "Maboroshino Kagakushu "Chou-sankabutsu Ion Radical", wo Kounoudo ni Housetsu suru Kessho: 12CaO · 7Al ₂ O ₃ ", pp.171-172	1-10
A	Chemical Abstracts, Vol. 74, No.16, 19 April, 1971 (19.04.71) (Columbus. Ohio. U.S.A.) Imlach, J. A, et al., "Excess oxygen and the stability of 12CaO · 7Al ₂ O ₃ ", page 191, column 1, abstract No. 79160m Cem. Concr. Res. (1971), pp.57-61(Eng)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 July, 2001 (10.07.01)Date of mailing of the international search report
24 July, 2001 (24.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C01F7/16, B01J23/02, G01N31/00, A01N59/06, H01B1/06, H01B1/08, H01M4/86

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C01F7/16, B01J23/02, G01N31/00, A01N59/06, H01B1/06, H01B1/08, H01M4/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L, CASONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Journal of Solid State Chemistry, 第81巻 (1989) R. Stoßer, et al 「Paramagnetic Monitors (Mn ²⁺ , Mn ⁴⁺ , Fe ³⁺ , and O ²⁺) in the Solid State Reaction Yielding 12CaO · 7Al ₂ O ₃ and Other Aluminates」 p. 152-164	1-10
A	Inorganic Chemistry, 第26巻, 第8号 (1987) Hideo Hosono, et al 「Occurrence of Superoxide Radical Ion in Crystalline 12CaO · 7Al ₂ O ₃ Prepared via Solid-State Reactions」 p. 1192-1195	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
10.07.01国際調査報告の発送日
24.07.01

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 安齋美佐子



4G 9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	材料科学, 第33巻, 第4号 (1996) 細野秀雄「幻の科学種”超酸化物イソジカル”を高濃度に包接する結晶: $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 」 p. 171-172	1-10
A	Chemical Abstracts, 第74巻, 第16号, 19. 4月. 1971 (19. 04. 71) (Columbus. Ohio. U. S. A.) Imlach, J. A, et al”Excess oxygen and the stability of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ”第191頁第1段, 要約番号79160m 参照, Cem. Concr. Res. (1971), p. 57-61 (Eng)	1-10